

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139756

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int. Cl. ⁶

C07C317/22

315/06

識別記号

F I

C07C317/22

315/06

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-304987

(22) 出願日 平成 8 年(1996)11月15日

(71) 出願人 391010895

小西化学工業株式会社

和歌山県和歌山市小雑賀 3 丁目 4 番 77 号

(72) 発明者 尾形 栄治

和歌山県和歌山市和歌川町10番 3 号

(72) 発明者 柳瀬 典男

和歌山県和歌山市栄谷27番地の 9

(72) 発明者 名手 伸之

大阪府阪南市和泉鳥取649- 1 サンシャ

インハイツA棟101号

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外 4 名)

(54) 【発明の名称】 2, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホンの精製法

(57) 【要約】

【課題】 管理が簡単な水性溶媒で、高純度の 2, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホンを容易に得ることのできる精製法を提供する。

【解決手段】 2, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン粗製品を、塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液に溶解または懸濁処理して、2, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホンまたはその 1/2 アルカリ金属塩を析出、分離し、次いで必要に応じてこれを酸処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品を、塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液に溶解または懸濁処理して、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンまたはその1/2アルカリ金属塩を析出、分離し、次いで必要に応じてこれを酸処理することを特徴とする2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの精製法。

【請求項2】 塩基性アルカリ金属化合物の使用量が、アルカリ金属原子換算で、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品中に含有する2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンに対して0~1.0当量と、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンおよびトリヒドロキシトリフェニルスルホンの合計に対して1.0当量との総和であることを特徴とする請求項1に記載の精製法。

【請求項3】 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品を、塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液に溶解または懸濁処理した後、塩析することを特徴とする請求項1または2に記載の精製法。

【請求項4】 塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液が、塩基性アルカリ金属化合物の水溶液またはアルコール性水溶液であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の精製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品から高純度2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを高収率で精製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、2, 4'体ともいう）は、様々なフェノール系化合物の中でも、感熱紙用顕色剤として極めて有用であり、最近注目されている。例えば、発色物質としてロイコ染料を含有し、顕色物質として2, 4'体を主成分として含有する感熱記録材料においては、発色部の可塑性による劣化や光による劣化が防止でき、低エネルギーによっても十分な濃度で発色するという効果がある。

【0003】2, 4'体は、工業的には主にフェノールと硫酸等のスルホン化剤との脱水反応により製造されており、反応生成物中には不純物として、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、4, 4'体ともいう）、トリヒドロキシトリフェニルスルホン（以下、トリ体ともいう）等のスルホン類とその他のスルホン酸類等が含まれている。

【0004】このような反応生成物から2, 4'体を精製する方法としては、例えば、2種類の有機溶媒の混合物を精製溶媒として用いる方法がある（特開平6-107623

号）。

【0005】しかしながら、この方法においては、2種類の有機溶媒を特定の割合で混合する必要があるため、その管理が煩雑であるだけでなく、溶媒回収も面倒である。また、有機溶媒を使用するため、取り扱いが不便で、安全性や作業衛生上の問題がある。

【0006】本発明の課題は、管理が簡単な水性溶媒で、高純度の2, 4'体を容易に得ることのできる精製法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品を、塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液に溶解または懸濁処理して、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンまたはその1/2アルカリ金属塩を析出、分離し、次いで必要に応じてこれを酸処理することを特徴とする2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの精製法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明方法は、種々の2, 4'体合成反応生成物、該反応生成物からスルホン酸類を除いたもの等のいかなる2, 4'体粗製品の精製にも適用できるが、2, 4'体、4, 4'体およびトリ体の合計量に占める2, 4'体の割合が65重量%以上の2, 4'体粗製品に適用するのが好ましい。

【0009】本発明においては、2, 4'体粗製品を、まず塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液に、通常攪拌下に溶解または懸濁処理する。塩基性アルカリ金属化合物としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩等が挙げられ、好ましくはアルカリ金属水酸化物であり、より好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

【0010】塩基性アルカリ金属化合物の使用量は、2, 4'体粗製品における2, 4'体の割合（2, 4'体の含有量）によって異なる。

【0011】すなわち、塩基性アルカリ金属化合物の使用量は、アルカリ金属原子換算で好ましくは、2, 4'体粗製品中に含有する2, 4'体に対して0~1.0当量と、4, 4'体およびトリ体の合計に対して1.0当量との総和であり、より好ましくは、2, 4'体粗製品中に含有する2, 4'体に対して0~0.5当量と、4, 4'体およびトリ体の合計に対して1.0当量との総和である。ここで1.0当量とは、2, 4'体、4, 4'体またはトリ体の1分子に対してアルカリ金属原子1.0個に相当する量のことである。

【0012】従って、アルカリ金属水酸化物を用いる場合には、好ましくは、2, 4'体粗製品中に含有する2, 4'体に対して0~1.0倍モルと、4, 4'体およびトリ体の合計に対して1.0倍モルとの総和であり、より好ましくは、2, 4'体粗製品中に含有する2, 4'体に対して0~0.5倍モルと、4, 4'体お

よびトリ体の合計に対して1.0倍モルとの総和である。

【0013】また、アルカリ金属炭酸塩を用いる場合には、好ましくは、2, 4' 体粗製品中に含有する2, 4' 体に対して0~0.5倍モルと、4, 4' 体およびトリ体の合計に対して0.5倍モルとの総和であり、より好ましくは、2, 4' 体粗製品中に含有する2, 4' 体に対して0~0.25倍モルと、4, 4' 体およびトリ体の合計に対して0.5倍モルとの総和である。

【0014】塩基性アルカリ金属化合物の使用量が上記10の範囲より少ない場合は、2, 4' 体の純度が低下し、上記の範囲より多い場合は、2, 4' 体の精製収率が低下するので好ましくない。

【0015】なお、2, 4' 体粗製品中にスルホン酸類が含まれている場合には、このスルホン酸類を中和するのに必要な塩基性アルカリ金属化合物の量を上記の使用量に加えればよい。

【0016】析出する結晶の形態としては、2, 4' 体の1/2アルカリ金属塩または遊離の2, 4' 体のどちらかとなる。上記範囲内において、塩基性アルカリ金属化合物の使用量が多いほど、2, 4' 体の1/2アルカリ金属塩となる傾向が大きい。1/2アルカリ金属塩の場合は、これを酸処理することにより遊離の2, 4' 体を得ることができる。

【0017】塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液としては、塩基性アルカリ金属化合物の水溶液、または水易溶性の有機溶媒と水との混合液に塩基性アルカリ金属化合物を溶解させた溶液が好ましい。このような水性溶液は、塩基性アルカリ金属化合物を水または水-水易溶性有機溶媒混合液に溶解させて得ることができる。2, 4' 体粗製品を溶解または懸濁処理する際には、このよ30うな水性溶液を予め調製しておいてもよいし、また、溶媒として水や水-水易溶性有機溶媒混合液等の水性液（水性溶媒）を用い、溶解または懸濁処理の際にこれに塩基性アルカリ金属化合物または塩基性アルカリ金属化合物の水溶液を添加してもよい。

【0018】水易溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、エチレングリコールおよびその誘導体等の多価アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ならび40にフェノール等が挙げられるが、中でもアルコールが好ましい。水-水易溶性有機溶媒混合液中の水易溶性有機溶媒の含有量は、好ましくは50重量%以下であり、より好ましくは30重量%以下である。

【0019】塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液としては、塩基性アルカリ金属化合物の水溶液またはアルコール性水溶液が好ましい。

【0020】溶解または懸濁処理の際の溶媒としての水性液（水性溶媒）の使用量は、広い範囲から選択できるが、2, 4' 体粗製品に対して1.5~6重量倍とする50

のが好ましい。この範囲よりも水性液量が少ないと固相部分の多い懸濁状態を呈して流動性が乏しくなり攪拌が困難になる傾向にあり、また、この範囲よりも水性液量が多いと精製収率が低下する傾向にあるので好ましくない。より好ましい水性液量は、2, 4' 体粗製品に対して2~5.5重量倍である。

【0021】溶解または懸濁処理の際の温度は、特に限定されないが、40℃以上とするのが好ましい。

【0022】上記の2, 4' 体粗製品の溶解または懸濁処理においては、処理液は、処理温度や処理時間に対応して溶解ないし懸濁状態を呈する。例えば、90~100℃で溶解処理する場合には、一度は完全な溶解状態になるが、数分経過すると2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩が析出して懸濁状態になる。このような懸濁状態の場合は、概して液相部分には4, 4' 体のモノアルカリ金属塩と少量のトリ体モノアルカリ金属塩が溶解している。固相部分は一旦溶解した後に過飽和となつて析出した2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩を主体とする部分であり、その後の冷却等により、液相部分から2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩がさらに析出し結晶が増加していくものと考えられる。

【0023】なお、上記で2, 4' 体粗製品を処理した溶液または懸濁液を、攪拌下に塩析して2, 4' 体の1/2アルカリ金属塩を析出させると、精製収率が向上する。塩析は、塩析剤を添加するか、前記の塩基性アルカリ金属化合物を過剰に加え、これに塩酸、硫酸等の酸を加えて塩析剤を生成させるか、またはこれらの方法を併用することにより行われる。塩析剤としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の塩化物や硫酸塩で、例えば、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム等が挙げられる。塩析剤の使用量は、広い範囲から選択できるが、好ましくは濃度として2重量%~飽和濃度、より好ましくは4~15重量%となる量である。

【0024】塩析剤添加の際の温度は、特に限定されないが、40℃以上とするのが好ましい。

【0025】次いで、上記の溶解または懸濁状態の処理液を冷却して、2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩をさらに析出させる。好ましい冷却温度は20~40℃である。4, 4' 体のモノアルカリ金属塩とトリ体モノアルカリ金属塩の水に対する溶解度（30℃）は数%であるのに対し、2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩のそれは0.1%以下であるため、溶解度差により2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩だけが析出する。

【0026】次に、析出した2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩を濾過等により分離し、必要に応じて適宜洗浄して高純度の2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩を得る。

【0027】2, 4' 体1/2アルカリ金属塩の場合に

は、次いで、この高純度の2, 4' 体1/2アルカリ金属塩を酸処理して遊離の2, 4' 体を得る。酸処理は、常法に従って行えばよく、2, 4' 体の1/2アルカリ金属塩を水またはアルカリ水溶液に溶解または懸濁し、必要に応じて活性炭処理を行った後、硫酸、塩酸等の酸を添加してpHを3~6程度とし、析出する2, 4' 体を濾過等により分離することにより、ほぼ定量的に行われる。

【0028】かくして、目的の2, 4' 体を高い精製収率且つ高純度で精製することができる。

【0029】

【実施例】

参考例1

フェノール216.4g (2.3モル) およびo-ジクロロベンゼン (o-DCB) 975gの混合物に攪拌下で98%硫酸100.0g (1.0モル) を滴下した後、昇温した。150℃付近で反応液が沸騰し始め、o-DCBとともに反応生成水が留出し始めた。留出物はコンデンサーで凝縮されてトラップで2相に分離され、下相のo-DCB相は連続的に反応系内に戻された。昇温から約5時間後に、反応系の温度が180℃になり、水の生成が停止して、トラップの水量が38mlで一定化した。次いで、反応液を120℃まで冷却した後に、析出した結晶を濾別してウェットケーキ(A)を得た。さらに、濾液を25℃まで冷却した後に、析出した結晶を濾別してウェットケーキ(B)を得た。ウェットケーキ(B)の高速液体クロマトグラフィーによる分析結果(o-DCBを除く)は、2, 4' 体73.9重量%、4, 4' 体9.4重量%、トリ体4.8重量%およびスルホン酸類11.9重量%であった。

【0030】このウェットケーキ(B)を水洗、乾燥して2, 4' 体粗製品95.3gを得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2, 4' 体84.6重量%、4, 4' 体10.5重量%およびトリ体4.9重量%であった。

【0031】実施例1

参考例1で得た2, 4' 体粗製品95.3gに、水500gと48%NaOH水溶液18.0g (2, 4' 体に対して0.5倍モル量と4, 4' 体およびトリ体の合計に対して1.0倍モル量との総和に相当する。)を加え、95℃まで加熱して懸濁させた後、30℃まで冷却し、2, 4' 体の1/2ナトリウム塩を濾別した。

【0032】得られた2, 4' 体の1/2ナトリウム塩は88.7gであり、含水率は21重量%であった。

(なお、濾別して得られた2, 4' 体の1/2ナトリウム塩の少量を100℃で4時間乾燥した後、高速液体クロマトグラフィーにより組成を分析した結果、2, 4' 体の1/2ナトリウム塩96.5重量%および4, 4' 体のモノナトリウム塩3.5重量%であった。また、乾燥品を0.5g精秤してイオン交換水60mlを加え、

1N-NaOH次いで1N-硫酸で滴定した結果、1N-NaOHが2.77ml、1N-硫酸が3.70mlであった。さらに、元素分析によりNa含量が4.2%であった。これらのことから、2, 4' 体2分子とNa1原子からなる塩であることが確認された。融点は237℃であった。) 次いで、上記の濾別して得られた2, 4' 体1/2ナトリウム塩の全量を水1000mlに加え、90℃に加熱して懸濁させ、65%硫酸を10.0g滴下し、pH=4まで調整した後、25℃まで冷却して析出した結晶を濾別して乾燥させ、2, 4' 体精製品66.5gを得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2, 4' 体98.2重量%、4, 4' 体1.7重量%および水分0.1重量%であった。2, 4' 体粗製品からの精製収率は81.0%であった。

【0033】実施例2

2, 4' 体80.0重量%および4, 4' 体20.0重量%からなる2, 4' 体粗製品30.0g (0.12モル) に、水150mlおよび48%NaOH水溶液6.0g (2, 4' 体に対して0.5倍モル量と4, 4' 体に対して1.0倍モル量との総和に相当する。)を加え、95℃にて30分懸濁させた後、30℃まで冷却し、2, 4' 体の1/2ナトリウム塩を濾別した。

【0034】得られた2, 4' 体の1/2ナトリウム塩は29.0gであり、含水率は19.9重量%であった。(少量乾燥した後、高速液体クロマトグラフィーにより組成を分析した結果、2, 4' 体の1/2ナトリウム塩97.4重量%および4, 4' 体のモノナトリウム塩2.6重量%であった。また、乾燥品の中和滴定および元素分析の結果より、2, 4' 体2分子とNa1原子からなる塩であることが確認された。)

次いで、濾別して得られた2, 4' 体1/2ナトリウム塩の全量を水190mlに加え、90℃まで昇温し、65%硫酸を3.3g滴下し、pH=4まで調整した後、25℃まで冷却して析出した結晶を濾別して乾燥させ、2, 4' 体精製品21.6gを得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2, 4' 体99.1重量%、4, 4' 体0.8重量%および水分0.1重量%であった。2, 4' 体粗製品からの精製収率は89.2%であった。

【0035】実施例3

2, 4' 体80.0重量%および4, 4' 体20.0重量%からなる2, 4' 体粗製品30.0g (0.12モル) に、水150mlおよび48%NaOH水溶液6.0g (2, 4' 体に対して0.5倍モル量と4, 4' 体に対して1.0倍モル量との総和に相当する。)を加え、95℃にて15分懸濁させた後、芒硝7.5gを添加し、さらに95℃にて15分懸濁させた後に30℃まで冷却し、2, 4' 体の1/2ナトリウム塩を濾別した。

【0036】得られた2, 4' 体の1/2ナトリウム塩

10

20

30

40

50

④ 9.4
② 73.9
① 4.8
スルホン酸類 11.9

④ 70.0
② 80.0
① 99.1

④ 70.0
② 80.0
① 99.1

は33.4gであり、含水率は17.2重量%であった。(少量乾燥した後、高速液体クロマトグラフィーにより組成を分析した結果、2,4'体の1/2ナトリウム塩95.2重量%および4,4'体のモノナトリウム塩4.8重量%であった。また、乾燥品の中和滴定および元素分析の結果より、2,4'体2分子とNa1原子からなる塩であることが確認された。)

次いで、濾別して得られた2,4'体1/2ナトリウム塩の30gを水200mlに加え、90℃まで昇温し、51%硫酸を4.1g滴下し、pH=4まで調整した後、25℃まで冷却して析出した結晶を濾別して乾燥させ、2,4'体精製品20.7gを得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2,4'体97.0重量%、4,4'体2.9重量%および水分0.1重量%であった。2,4'体粗製品からの精製収率は93.0%であった。

【0037】実施例4

2,4'体80.0重量%および4,4'体20.0重量%からなる2,4'体粗製品30.0g(0.12モル)に、20重量%メタノール水溶液150mlおよび48%NaOH水溶液6.0g(2,4'体に対して0.5倍モル量と4,4'体に対して1.0倍モル量との総和に相当する。)を加え、攪拌下で加熱したところ、85℃で溶解した。次いで、内容物を冷却したところ、45℃で2,4'体の1/2ナトリウム塩の結晶が析出した。さらに冷却して、25℃で2,4'体の1/2ナトリウム塩26.6gを濾別した。これを乾燥して、21.0gの乾燥品を得た。乾燥品の組成は、高速液体クロマトグラフィーにより、2,4'体の1/2ナトリウム塩90.9重量%および4,4'体のモノナトリウム塩9.1重量%であった。また、乾燥品の中和滴定および元素分析の結果より、2,4'体2分子とNa1原子からなる塩であることが確認された。元素分析によるNa含量は4.4%(理論値4.4%)であった。

【0038】次に、乾燥して得られた2,4'体1/2ナトリウム塩の15.0gを水150mlに加え、90℃まで昇温し、51%硫酸を2.6g滴下し、pH=4まで調整した後、25℃まで冷却して析出した結晶を濾別して乾燥させ、2,4'体精製品14.0gを得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2,4'体92.9重量%、4,4'体7.0重量%および水分0.1重量%であった。2,4'体粗製品からの精製収率は75.9%であった。

【0039】実施例5

2,4'体80.0重量%および4,4'体20.0重量%からなる2,4'体粗製品30.0g(0.12モル)に、水150mlおよび48%NaOH水溶液2.0g(4,4'体に対して1.0倍モル相当量のみ)を加え、95℃にて30分懸濁させた後、30℃まで冷却し、結晶を濾別した。

【0040】得られた結晶は26.7gで、含水率は10.1重量%であった。この乾燥品の中和滴定および元素分析を行った結果、遊離の2,4'体であることが確認された。組成は、高速液体クロマトグラフィーにより、2,4'体98.2重量%および4,4'体1.8重量%であった。2,4'体粗製品からの精製収率は98.2%であった。

【0041】実施例6

2,4'体65.0重量%および4,4'体35.0重量%からなる2,4'体粗製品30.0g(0.12モル)に、水150mlおよび48%NaOH水溶液5.2g(2,4'体に対して0.25倍モル量と4,4'体に対して1.0倍モル量との総和に相当する。)を加え、95℃にて溶解後、30℃まで冷却(冷却途中、79℃で結晶析出)し、結晶を濾別した。

【0042】得られた結晶は17.4gで、含水率は9.8重量%であった。この乾燥品の中和滴定および元素分析を行った結果、遊離の2,4'体であることが確認された。組成は、高速液体クロマトグラフィーにより、2,4'体93.4重量%および4,4'体6.6重量%であった。2,4'体粗製品からの精製収率は75.2%であった。

【0043】実施例7

NaOHをKOHに代えた以外は実施例2と同様に行った。得られた2,4'体精製品の高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2,4'体99.0重量%および4,4'体1.0重量%であった。2,4'体粗製品からの精製収率は95.0%であった。

【0044】比較例1

2,4'体80.0重量%および4,4'体20.0重量%からなる2,4'体粗製品30.0g(0.12モル)に、水150mlおよび48%NaOH水溶液13.0g(2,4'体および4,4'体に対して1.3倍モル量に相当する。)を加え、95℃にて30分懸濁させた後、30℃まで冷却し、2,4'体の1/2ナトリウム塩を濾別した。

【0045】得られた2,4'体の1/2ナトリウム塩は15.0gであり、含水率は14.0重量%であった。(少量乾燥した後、高速液体クロマトグラフィーにより組成を分析した結果、2,4'体の1/2ナトリウム塩96.2重量%および4,4'体のモノナトリウム塩3.8重量%であった。また、乾燥品の中和滴定および元素分析の結果より、2,4'体2分子とNa1原子からなる塩であることが確認された。)

次いで、濾別して得られた2,4'体1/2ナトリウム塩の全量を水100mlに加え、90℃まで昇温し、65%硫酸を1.7g滴下し、pH=4まで調整した後、25℃まで冷却して析出した結晶を濾別して乾燥させ、2,4'体精製品11.3gを得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2,4'体98.4重量%

④ 20 → 7.
⑤ 80 → 92.9

④ 20 → 1.8

⑤ 80 → 98.2
pH?

④ 25 → 6.6
⑤ 65 → 93.4

pH?

④ 20 → 7.
⑤ 80 → 99
pH?

④ 20 → 1.5
⑤ 80 → 98.2

%、4, 4' 体 1.5 重量% および水分 0.1 重量% であった。2, 4' 体粗製品からの精製収率は 45.2% であった。

【0046】比較例 2

2, 4' 体 80.0 重量% および 4, 4' 体 20.0 重量% からなる 2, 4' 体粗製品 30.0 g (0.12 モル) に、水 150 ml および 48% NaOH 水溶液 1.6 g (4, 4' 体に対して 0.8 倍モル相当量のみ) を加え、95℃ にて 30 分懸濁させた後、30℃ まで冷却し、結晶を濾別した。

【0047】得られた結晶は 28.0 g であり、含水率

は 9.6 重量% であった。この乾燥品の中和滴定および元素分析を行った結果、遊離の 2, 4' 体であることが確認された。組成は、高速液体クロマトグラフィーにより、2, 4' 体 88.3 重量% および 4, 4' 体 11.7 重量% であった。2, 4' 体粗製品からの精製収率は 93.1% であった。

【0048】

【発明の効果】本発明の方法によれば、管理の簡単な水性溶媒を用いるので、取り扱いが容易で、安全性や作業衛生上の問題がなく、高純度の 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを高収率で取得できる。

J13040082

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Publication Number of Patent Application
No. 10-139756

(43) Date of Publication of Application
May 26, 1998

(51)	Int. Cl ⁷	Id. No.	FI
	C07C	317/22	C07C 317/22
		315/06	315/06

Request for Examination: not made

Number of Claims: 4 OL (6 pages in total)

(21) Application Number Hei-8-304987

(22) Application Date: Nov. 15, 1996

(71) Applicant: 391010895

Konishi Kagaku Kogyo Co., Ltd.

4-77, Kozoga 3-chome, Wakayama-shi, Wakayama Pref.

(72) Inventor

Eiji Ogata

10-3, Wakagawa-cho, Wakayama-shi, Wakayama Pref.

(72) Inventor

Norio Yanase

27-9, Sakaeya, Wakayama-shi, Wakayama Pref.

(72) Inventor

Nobuyuki Nade

A-101 Sunshine Heights, 649-1, Izumi-tottori, Minami-shi,
Osaka.

(74) Agent: Patent Attorney, Eiji Saegusa (4 other)

(54) [Title of the Invention]

Purification method for 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone

(57) [Abstract]

[Problem]

To provide a purification method capable of obtaining
2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone of a high purity with an aqueous
solvent allowing easy management.

[Solving Means]

Crude 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone product is dissolved
or suspended in an aqueous solution of a basic alkali metal
compound to precipitate 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone or a 1/2
alkali metal salt thereof, which is separated and then acid
treated if necessary.

[Claims]

[Claim 1] A purification method for
2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone characterized in dissolving or
suspending crude 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone product in an
aqueous solution of a basic alkali metal compound to precipitate
2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone or a 1/2 alkali metal salt thereof,
which is separated and then acid treated if necessary.

[Claim 2] A purification method according to claim 1,
wherein an amount of use of the basic alkali metal compound

is, in conversion into alkali metal atoms, a sum of 0 - 1.0 equivalent to 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone contained in crude 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone product and 1.0 equivalent to a sum of 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone and trihydroxytriphenyl disulfone.

[Claim 3] A purification method according to claim 1 or 2, wherein crude 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone product is dissolved or suspended in an aqueous solution of a basic alkali metal compound and subjected to salt-out.

[Claim 4] A purification method according to any of claims 1 to 3, wherein the aqueous solution of the basic alkali metal compound is an aqueous or alcoholic solution of a basic alkali metal compound.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Belongs]

The present invention relates to a method for purifying a crude product of 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone to obtain 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone of a high purity with a high yield.

[0002]

[Prior Technology and Problems to be Solved by the Invention]

2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone (hereinafter also called 2,4'-substance) is extremely useful as a color forming agent for thermal paper among various phenolic compounds and is attracting attention recently. For example, in a

heat-sensitive recording material containing a leuco dye as a color developing agent and a 2,4'-substance as a main component of a color forming agent, there are provided effects of preventing deterioration of a color developed portion by a plasticizer or by light and developing a sufficient color density even at a low energy.

[0003]

The 2,4'-substance is industrially produced principally by a dehydration reaction of phenol and a sulfonating agent such as sulfuric acid, and the reaction product contains, as impurities, sulfones such as 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone (hereinafter also called 4,4'-substance) and trihydroxytriphenyl disulfone (hereinafter also called tri-substance) and other sulfonic acids.

[0004]

For purifying 2,4'-substance from such reaction product, there is known for example a method of employing a mixture of two organic solvents as a purifying solvent (JP-A No. 6-107623).

[0005]

However, as this method requires to mix two organic solvents in a specified proportion, there are required not only a complex management but also a cumbersome solvent recovery. Also the use of organic solvents involves inconvenience in handling and problems in safety and hygiene in work.

[0006]

An object of the present invention is to provide a purification method capable of obtaining 2,4'-substance of a high purity with an aqueous solvent allowing easy management.

[0007]

[Means for Solving the Problems]

The present invention provides a purification method for 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone characterized in dissolving or suspending a crude 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone product in an aqueous solution of a basic alkali metal compound to precipitate 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone or a 1/2 alkali metal salt thereof, which is separated and then acid treated if necessary.

[0008]

[Embodiments of the Invention]

The method of the present invention is applicable to purification of any crude 2,4'-substance product such as a reaction product of various 2,4'-substance synthesizing reactions or such reaction product from which sulfonic acid etc. are eliminated, but is preferably applied to a 2,4'-substance product in which 2,4'-substance has a proportion of 65 wt.% or higher to a sum of 2,4'-substance, 4,4'-substance and tri-substance.

[0009]

In the present invention, at first crude 2,4'-substance is dissolved or suspended, usually under agitation, in an aqueous

solution of a basic alkali metal compound. The basic alkali metal compound can be a hydroxide or a carbonate salt of an alkali metal such as sodium or potassium, preferably a hydroxide of an alkali metal, and more preferably sodium hydroxide or potassium hydroxide.

[0010]

An amount of use of the basic alkali metal compound is variable depending on the proportion of 2,4'-substance (content of 2,4'-substance) in the crude 2,4'-substance product.

[0011]

More specifically, an amount of use of the basic alkali metal compound is, in conversion into alkali metal atoms, preferably a sum of 0 - 1.0 equivalent to the 2,4'-substance contained in the crude 2,4'-substance product and 1.0 equivalent to a sum of the 4,4'-substance and the tri-substance, and more preferably a sum of 0 - 0.5 equivalents to the 2,4'-substance contained in the crude 2,4'-substance product and 1.0 equivalent to a sum of the 4,4'-substance and the tri-substance. 1.0 equivalent means an amount corresponding to an alkali metal atom to a molecule of the 2,4'-substance, the 4,4'-substance or the tri-substance.

[0012]

Therefore, in case of employing an alkali metal hydroxide, it is preferably used in a sum of 0 - 1.0 times molar amount to the 2,4'-substance contained in the crude 2,4'-substance

product and 1.0 times molar amount to a sum of the 4,4'-substance and the tri-substance, and more preferably in a sum of 0 - 0.5 times molar amount to the 2,4'-substance contained in the crude 2,4'-substance product and 1.0 times molar amount to a sum of the 4,4'-substance and the tri-substance.

[0013]

Also in case of employing an alkali metal carbonate salt, it is preferably used in a sum of 0 - 0.5 times molar amount to the 2,4'-substance contained in the crude 2,4'-substance product and 0.5 times molar amount to a sum of the 4,4'-substance and the tri-substance, and more preferably in a sum of 0 - 0.25 times molar amount to the 2,4'-substance contained in the crude 2,4'-substance product and 0.5 times molar amount to a sum of the 4,4'-substance and the tri-substance.

[0014]

An amount of the basic alkali metal compound less than the aforementioned range deteriorates the purity of the 2,4'-substance, while an amount exceeding the aforementioned range undesirably lowers the purification yield of the 2,4'-substance.

[0015]

In case the crude 2,4'-substance product contains sulfonic acids, an amount of the basic alkali metal compound required for neutralizing such sulfonic acids can be added to the aforementioned amount of use.

[0016]

A precipitated crystal assumes a form of a $1/2$ alkali metal salt of 2,4'-substance or a free 2,4'-substance. Within the aforementioned range, the $1/2$ alkali metal salt of 2,4'-substance tends to be obtained more as the amount of the basic alkali metal compound increases. In case of the $1/2$ alkali metal salt of 2,4'-substance, it can be treated with an acid to obtain a free 2,4'-substance.

[0017]

An aqueous solution of the basic alkali metal compound is preferably an aqueous solution of a basic alkali metal compound, or a solution of a basic alkali metal compound in a mixture of an organic solvent easily soluble in water and water. Such aqueous solution can be obtained by dissolving a basic alkali metal compound in water or a mixture of an easily water-soluble organic solvent and water. In the dissolving or suspending process for the crude 2,4'-substance product, it is possible to prepare such aqueous solution in advance, or to employ an aqueous liquid (aqueous solvent) such as water or a mixture of water and an easily water-soluble organic solvent and to add thereto a basic alkali metal compound or an aqueous solution of a basic alkali metal compound at the dissolving or suspending process.

[0018]

The easily water-soluble organic solvent can be, for

example, an alcohol such as methanol, ethanol or isopropyl alcohol, a polyhydric alcohol such as ethylene glycol or a derivative thereof, a ketone such as acetone or methyl ethyl ketone, or a phenol, among which an alcohol is preferable. In the mixture of water and the easily water-soluble organic solvent, the easily water-soluble organic solvent preferably has a content of 50 wt.% or less, more preferably 30 wt.% or less.

[0019]

The aqueous solution of the basic alkali metal compound is preferably an aqueous solution or an alcoholic aqueous solution of the basic alkali metal compound.

[0020]

An amount of the aqueous liquid (aqueous solvent) as the solvent for the dissolving or suspending process can be selected within a wide range, but is preferably selected as 1.5 - 6 times by weight of the crude 2,4'-substance. In case the amount of the aqueous liquid is less than this range, there is obtained a suspension state rich in a solid phase part, thus becoming poor in fluidity and rendering agitation difficult. On the other hand, in case the amount of the aqueous liquid is larger than this range, the purification yield tends to become undesirably low. A more preferred amount of the aqueous liquid is 2 - 5.5 times by weight of the crude 2,4'-substance.

[0021]

A temperature at the dissolving or suspending process

is not particularly restricted, but is preferably selected as 40°C or higher.

[0022]

In the aforementioned dissolving or suspending process of the crude 2,4'-substance, a process liquid shows a state of solution or suspension, depending on the process temperature and the process time. For example, in a dissolving process at 90 - 100°C, the liquid once shows a complete solution state, but assumes a suspension state after the lapse of several minutes, by crystallization of 2,4'-substance or a 1/2 alkali metal salt thereof. In such suspension state, a mono alkali metal salt of 4,4'-substance and a small amount of mono alkali metal salt of tri-substance are generally dissolved in the liquid phase portion. A solid phase portion is principally constituted of 2,4'-substance or a 1/2 alkali metal salt thereof, that has been once dissolved and has then crystallized out by supersaturation, and it is estimated that the crystal increases, for example upon cooling thereafter, by further crystallization of 2,4'-substance or a 1/2 alkali metal salt thereof from the liquid phase portion.

[0023]

The purification yield can be improved by executing a salting out under agitation in the solution or suspension obtained by processing the crude 2,4'-substance as explained above, thereby precipitating the 1/2 alkali metal salt of the

2,4'-substance. The salting-out is carried out by adding a salting-out agent, or by adding the aforementioned basic alkali metal compound in excess and adding an acid such as hydrochloric acid or sulfuric acid thereby forming a salting-out agent, or by utilizing both methods in combination. The salting-out agent can be a chloride or a sulfate salt of an alkali metal such as sodium or potassium, and can be, for example, sodium chloride, sodium sulfate, potassium chloride or potassium sulfate. An amount of the salting-out agent can be selected within a wide range, but is preferably so selected as to provide a concentration of 2 wt.% to a saturation concentration, more preferably 4 - 15 wt.%.

[0024]

A temperature at the addition of the salting-out agent is not particularly restricted, but is preferably selected as 40°C or higher.

[0025]

Then the process liquid in the aforementioned solution or suspension state is cooled to further precipitate the 2,4'-substance or the 1/2 alkali metal salt thereof. A preferred cooling temperature is 20 - 40°C. Since the mono alkali metal salt of 4,4'-substance and the mono alkali metal salt of tri-substance has a solubility in water (30°C) of several percent while the 2,4'-substance or the 1/2 alkali metal salt thereof has a solubility of 0.1 % or less, the 2,4'-substance

or the 1/2 alkali metal salt thereof alone crystallizes out by the difference in solubility.

[0026]

Then the crystallized 2,4'-substance or 1/2 alkali metal salt thereof is separated for example by filtration, and is suitably rinsed according to the necessity to obtain the 2,4'-substance or the 1/2 alkali metal salt thereof of a high purity.

[0027]

In case of a 1/2 alkali metal salt of 2,4'-substance, such highly pure 1/2 alkali metal salt of 2,4'-substance is then subjected to an acid treatment to obtain a free 2,4'-substance. The acid treatment can be carried out in an ordinary manner, and can be achieved almost quantitatively by dissolving or suspending the 1/2 alkali metal salt of 2,4'-substance in water or in an aqueous alkali solution, then applying a treatment with active charcoal if necessary, adding an acid such as sulfuric acid or hydrochloric acid to a pH value of about 3 - 6 and separating the precipitating 2,4'-substance for example by filtration.

[0028]

Thus the desired 2,4'-substance can be purified with a high purification yield and with a high purity.

[0029]

[Examples]

Reference Example 1

To a mixture of 216.4 g (2.3 moles) of phenol and 975 g of o-dichlorobenzene (o-DCB), 100.0 g (1.0 mole) of 98% sulfuric acid were dropwise added under agitation, and the temperature was then elevated. At about 150°C, the reaction liquid started to boil, and water generated in reaction started to distill out together with o-OCB. The distillate was condensed in a condenser and separated in a trap into two phases, and the lower o-OCB phase was continuously returned to the reaction system. At about 5 hours after the temperature elevation, the reaction system reached a temperature of 180°C, the water generation was terminated and the amount of water in the trap became constant at 38 ml. Then the reaction liquid was cooled to 120°C, and the precipitated crystal was filtered to obtain a wet cake (A). The filtrate was further cooled to 25°C, and the precipitated crystal was filtered to obtain a wet cake (B). An analysis of the wet cake (B) by high-speed liquid chromatography provided a result (excluding o-OCB) of 2,4'-substance by 73.9 wt.%, 4,4'-substance by 9.4 wt.%, tri-substance by 4.8 wt.% and sulfonic acids by 11.9 wt.%.

[0030]

The wet cake (B) was rinsed with water and dried to obtain 95.3 g of a crude product of 2,4'-substance. An analysis by high-speed liquid chromatography provided a result of 2,4'-substance by 84.6 wt.%, 4,4'-substance by 10.5 wt.%, and

tri-substance by 4.9 wt.%.

[0031]

Example 1

To 95.3 g of the crude 2,4'-substance product obtained in the Reference Example 1, 500 g of water and 18.0 g of a 48% aqueous NaOH solution (corresponding to a sum of a 0.5 times molar amount to the 2,4'-substance and a 1.0 times molar amount to the sum of the 4,4'-substance and the tri-substance) were added, then a suspension was formed under heating to 95°C and was cooled to 30°C and 1/2 sodium salt of 2,4'-substance was separated by filtration.

[0032]

The obtained 1/2 sodium salt of 2,4'-substance was 88.7 g and had a water content of 21 wt.%. (A small amount of the 1/2 sodium salt of 2,4'-substance obtained by filtration was dried for 4 hours at 100°C and was subjected to a composition analysis by high-speed liquid chromatography, which provided a result of a 1/2 sodium salt of 2,4'-substance by 96.5 wt.% and a monosodium salt of 4,4'-substance by 3.5 wt.%. Also 0.5 g of the dried material were precisely weighed, added with 60 ml of ion-exchanged water and subjected to titrations at first with 1N-NaOH and then with 1N sulfuric acid, which provided a result of 2.77 ml of 1N-NaOH and 3.70 ml of 1N sulfuric acid. Also an elementary analysis provided a Na content of 4.2 %. These results confirmed that the material was a salt formed

by 2 molecules of the 2,4'-substance and 1 Na atom. Melting point was 237°C.) Then the entire amount of the 1/2 sodium salt of 2,4'-substance obtained by the aforementioned filtration was added to 1000 ml of water, suspended under heating to 90°C, adjusted to pH = 4 by dropwise addition of 10.0 g of 65% sulfuric acid, and cooled to 25°C, and the precipitated crystal was separated by filtration and dried to obtain 66.5 g of purified 2,4'-substance. An analysis by high-speed liquid chromatography provided a result of 2,4'-substance by 98.2 wt.%, 4,4'-substance by 1.7 wt.% and water by 0.1 wt.%. A purification yield from the crude 2,4'-substance was 81.0 %.

[0033]

Example 2

To 30.0 g (0.12 moles) of a crude 2,4'-substance product containing 2,4'-substance by 80.0 wt.% and 4,4'-substance by 20.0 wt.%, 150 ml of water and 6.0 g of a 48% aqueous NaOH solution (corresponding to a sum of a 0.5 times molar amount to the 2,4'-substance and a 1.0 times molar amount to the 4,4'-substance) were added, then the mixture was subjected to a suspending process for 30 minutes under heating to 95°C and was then cooled to 30°C, and 1/2 sodium salt of 2,4'-substance was separated by filtration.

[0034]

The obtained 1/2 sodium salt of 2,4'-substance was 29.0 g and had a water content of 19.9 wt.%. (A small amount was

dried and subjected to a composition analysis by high-speed liquid chromatography, which provided a result of a 1/2 sodium salt of 2,4'-substance by 97.4 wt.% and a monosodium salt of 4,4'-substance by 2.6 wt.%. Also neutralizing titrations and an elementary analysis on the dried material confirmed that the material was a salt formed by 2 molecules of the 2,4'-substance and 1 Na atom.) Then the entire amount of the 1/2 sodium salt of 2,4'-substance obtained by the filtration was added to 190 ml of water, heated to 90°C, adjusted to pH = 4 by dropwise addition of 3.3 g of 65% sulfuric acid, and cooled to 25°C, and the precipitating crystal was separated by filtration and dried to obtain 21.6 g of purified 2,4'-substance. An analysis by high-speed liquid chromatography provided a result of 2,4'-substance by 99.1 wt.%, 4,4'-substance by 0.8 wt.% and water by 0.1 wt.%. A purification yield from the crude 2,4'-substance was 89.2 %.

[0035]

Example 3

To 30.0 g (0.12 moles) of a crude 2,4'-substance product containing 2,4'-substance by 80.0 wt.% and 4,4'-substance by 20.0 wt.%, 150 ml of water and 6.0 g of a 48% aqueous NaOH solution (corresponding to a sum of a 0.5 times molar amount to the 2,4'-substance and a 1.0 times molar amount to the 4,4'-substance) were added. Then the mixture was subjected to a suspending process for 15 minutes under heating to 95°C,

added with 7.5 g of sodium sulfate, again subjected to a suspending process for 15 minutes at 95°C, and was then cooled to 30°C, and 1/2 sodium salt of 2,4'-substance was separated by filtration.

[0036]

The obtained 1/2 sodium salt of 2,4'-substance was 33.4 g and had a water content of 17.2 wt.%. (A small amount was dried and subjected to a composition analysis by high-speed liquid chromatography, which provided a result of a 1/2 sodium salt of 2,4'-substance by 95.2 wt.% and a monosodium salt of 4,4'-substance by 4.8 wt.%. Also neutralizing titrations and an elementary analysis on the dried material confirmed that the material was a salt formed by 2 molecules of the 2,4'-substance and 1 Na atom.) Then 30 g of the 1/2 sodium salt of 2,4'-substance obtained by the filtration were added to 200 ml of water, heated to 90°C, adjusted to pH = 4 by dropwise addition of 4.1 g of 51% sulfuric acid, and cooled to 25°C, and the precipitating crystal was separated by filtration and dried to obtain 20.7 g of purified 2,4'-substance. An analysis by high-speed liquid chromatography provided a result of 2,4'-substance by 97.0 wt.%, 4,4'-substance by 2.9 wt.% and water by 0.1 wt.%. A purification yield from the crude 2,4'-substance was 93.0 %.

[0037]

Example 4

To 30.0 g (0.12 moles) of a crude 2,4'-substance product containing 2,4'-substance by 80.0 wt.% and 4,4'-substance by 20.0 wt.%, 150 ml of a 20 wt.% aqueous solution of methanol and 6.0 g of a 48% aqueous NaOH solution (corresponding to a sum of a 0.5 times molar amount to the 2,4'-substance and a 1.0 times molar amount to the 4,4'-substance) were added, and dissolution was achieved by heating under agitation at 85°C. Then, by cooling the mixture, crystals of 1/2 sodium salt of 2,4'-substance were precipitated at 45°C. After further cooling, 26.6 g of the 1/2 sodium salt of 2,4'-substance were separated by filtration at 25°C. The product was dried to obtain 21.0 g of a dry material. According to high-speed liquid chromatography, the dry material had a composition of a 1/2 sodium salt of 2,4'-substance by 90.9 wt.% and a monosodium salt of 4,4'-substance by 9.1 wt.%. Also neutralizing titrations and an elementary analysis on the dry material confirmed that the material was a salt formed by 2 molecules of the 2,4'-substance and 1 Na atom. An elementary analysis indicated a Na content of 4.4 % (theoretical value 4.4%).

[0038]

Then 15.0 g of the 1/2 sodium salt of 2,4'-substance obtained by the filtration were added to 150 ml of water, heated to 90°C, adjusted to pH = 4 by dropwise addition of 2.6 g of 51% sulfuric acid, and cooled to 25°C, and the precipitating crystal was separated by filtration and dried to obtain 14.0

g of purified 2,4'-substance. An analysis by high-speed liquid chromatography provided a result of 2,4'-substance by 92.9 wt.%, 4,4'-substance by 7.0 wt.% and water by 0.1 wt.%. A purification yield from the crude 2,4'-substance was 75.9 %.

[0039]

Example 5

To 30.0 g (0.12 moles) of a crude 2,4'-substance product containing 2,4'-substance by 80.0 wt.% and 4,4'-substance by 20.0 wt.%, 150 ml of water and 2.0 g of a 48% aqueous NaOH solution (corresponding to a 1.0 times molar amount to the 4,4'-substance only) were added, then the mixture was subjected to a suspending process for 30 minutes at 95°C and then cooled to 30°C, and the crystals were separated by filtration.

[0040]

The obtained crystals were 26.7 g and had a water content of 10.1 wt.%. Neutralizing titrations and an elementary analysis on the dried material confirmed that the material was free 2,4'-substance. An analysis by high-speed liquid chromatography provided a composition of 2,4'-substance by 98.2 wt.%, and 4,4'-substance by 1.8 wt.%. A purification yield from the crude 2,4'-substance was 98.2 %.

[0041]

Example 6

To 30.0 g (0.12 moles) of a crude 2,4'-substance product containing 2,4'-substance by 65.0 wt.% and 4,4'-substance by

35.0 wt.%, 150 ml of water and 5.2 g of a 48% aqueous NaOH solution (corresponding to a sum of a 0.25 times molar amount to the 2,4'-substance and a 1.0 times molar amount to the 4,4'-substance) were added, and after dissolution at 95°C, the mixture was cooled to 30°C (crystallizing out at 79°C in the course of cooling) and the crystal was separated by filtration.

[0042]

The obtained crystals were 17.4 g and had a water content of 9.8 wt.%. Neutralizing titrations and an elementary analysis on the dried material confirmed that the material was free 2,4'-substance. An analysis by high-speed liquid chromatography provided a composition of 2,4'-substance by 93.4 wt.%, and 4,4'-substance by 6.6 wt.%. A purification yield from the crude 2,4'-substance was 75.2 %.

[0043]

Example 7

Process was executed in the same manner as in Example 2 except that NaOH was replaced by KOH. An analysis by high-speed liquid chromatography provided a composition of 2,4'-substance by 99.0 wt.%, and 4,4'-substance by 1.0 wt.%. A purification yield from the crude 2,4'-substance was 95.0 %.

[0044]

Comparative Example 1

To 30.0 g (0.12 moles) of a crude 2,4'-substance product containing 2,4'-substance by 80.0 wt.% and 4,4'-substance by

20.0 wt.%, 150 ml of water and 13.0 g of a 48% aqueous NaOH solution (corresponding to a 1.3 times molar amount to the 2,4'-substance and the 4,4'-substance) were added. Then the mixture was subjected to a suspending process for 30 minutes at 95°C, and was then cooled to 30°C, and 1/2 sodium salt of 2,4'-substance was separated by filtration.

[0045]

The obtained 1/2 sodium salt of 2,4'-substance was 15.0 g and had a water content of 14.0 wt.%. (A small amount was dried and subjected to a composition analysis by high-speed liquid chromatography, which provided a result of a 1/2 sodium salt of 2,4'-substance by 96.2 wt.% and a monosodium salt of 4,4'-substance by 3.8 wt.%. Also neutralizing titrations and an elementary analysis on the dried material confirmed that the material was a salt formed by 2 molecules of the 2,4'-substance and 1 Na atom.) Then the entire amount of the 1/2 sodium salt of 2,4'-substance obtained by the filtration was added to 100 ml of water, heated to 90°C, adjusted to pH = 4 by dropwise addition of 1.7 g of 65% sulfuric acid, and cooled to 25°C, and the precipitating crystal was separated by filtration and dried to obtain 11.3 g of purified 2,4'-substance. An analysis by high-speed liquid chromatography provided a result of 2,4'-substance by 98.4 wt.%, 4,4'-substance by 1.5 wt.% and water by 0.1 wt.%. A purification yield from the crude 2,4'-substance was 45.2 %.

[0046]

Comparative Example 2

To 30.0 g (0.12 moles) of a crude 2,4'-substance product containing 2,4'-substance by 80.0 wt.% and 4,4'-substance by 20.0 wt.%, 150 ml of water and 1.6 g of a 48% aqueous NaOH solution (corresponding to a 0.8 times molar amount to the 4,4'-substance only) were added, then the mixture was subjected to a suspending process for 30 minutes at 95°C and then cooled to 30°C, and the crystals were separated by filtration.

[0047]

The obtained crystals were 28.0 g and had a water content of 9.6 wt.%. Neutralizing titrations and an elementary analysis on the dried material confirmed that the material was free 2,4'-substance. An analysis by high-speed liquid chromatography provided a composition of 2,4'-substance by 88.3 wt.%, and 4,4'-substance by 11.7 wt.%. A purification yield from the crude 2,4'-substance was 93.1 %.

[0048]

[Effect of the Invention]

The method of the present invention, utilizing an easily manageable aqueous solvent, can obtain 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone of a high purity with a high purification yield, also with easy handling and without problem in safety or in hygiene in the work.